

**Bibliographic Information**

**Hardener compositions and their non-liquid polyurethane coating compositions.** Suzuki, Shinji. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1998), 10 pp. CODEN: JKXXAF JP 10306254 A2 19981117 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 97-115754 19970506. CAN 130:53737 AN 1998:742066 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 10306254	A2	19981117	JP 1997-115754	19970506

Priority Application Information

JP 1997-115754	19970506
----------------	----------

**Abstract**

Title hardener compns. comprise (a) aliph. or alicyclic blocked polyisocyanates, (b) diacylhydrazines, (c) benzotriazoles, aminotriazoles, and/or polycarboxylic acids, and (d) hydrazides, semicarbazides, phosphite esters, and/or stannous compds. Soaking a Cu wire in a coating contg. Acrylic A 801 (50% resin-contg. soln.) 100, Duranate MF-B 60X 46.8, dodecanedioyl di(N'-salicyloylhydrazine) (I) 0.04, 3-(N-salicyloyl)amino-1,2,4-triazole (II) 0.04, 1,6-hexamethylene bis(N,N-dimethylsemicarbazide) (III) 0.39, and Bu<sub>2</sub>Sn dilaurate 0.78 part at 40° for 2 h, removing the Cu wire, dilg. the coating, and spraying on a steel plate gave a 50- $\mu$ m film, which was baked at 180° for 0.5 h to show a  $\delta$ b (yellowing degree) of 1.0, vs. 12, for a film prepd. from a I- II-, and III-free similar coating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306254

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04
C 0 8 G 18/80		C 0 8 G 18/80
C 0 8 K 5/20		C 0 8 K 5/20
5/25		5/25
5/26		5/26

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-115754

(22) 出願日 平成9年(1997)5月6日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 紳次

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化剤組成物及び一液性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材、容器等の銅の溶出を押さえ、加熱による塗膜の黄変を起こさないポリウレタン系一液塗料組成物、及びそれに用いる硬化剤組成物の提供。

【解決手段】 ①脂肪族または脂環族系ブロックポリイソシアネート、②ジアシルヒドラジン化合物〔例えば、ドデカンジオイルージー (N'-サリチロイル) ヒドラジン〕、③ベンゾトリアゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物、ポリカルボン酸系化合物から選ばれた少なくとも一種、④ヒドラジド基またはセミカルバジド基を含む化合物、亜リン酸エステル系化合物、2価の錫化合物から選ばれた少なくとも一種、を主成分とする硬化剤組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)、(D)4成分を主成分とすることを特徴とする硬化剤組成物。

(A) 脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート。

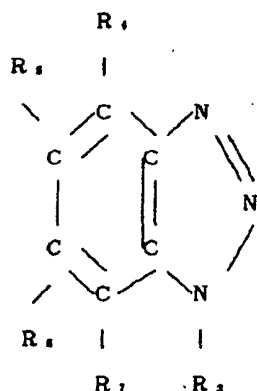
(B) 一般式(1)で表されるジアシルヒドラジン系化合物。

(C) 一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化



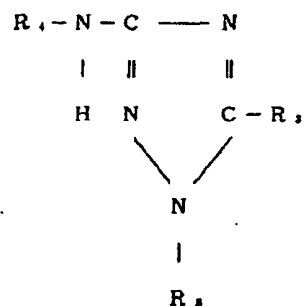
(式中は $R_1$ 、 $R_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

## 【化2】



(式中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属を表す。)

## 【化3】



(式中の $R_1$ 、 $R_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属を表し、 $R_3$ は水素またはアシル基を表す。)

## 【化4】

合物群、一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物。

(D) 一般式(4)で表されるヒドラジド基または一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物。

## 【化1】

..... 一般式(1)

..... 一般式(2)

..... 一般式(3)



(式中の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ がともに同一の環を形成しても良い。)

【化5】



(式中の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ がともに同一の環を形成しても良い。)

【請求項2】 請求項1記載の硬化剤組成物と、樹脂分水酸基価10～300mg KOH/gのポリオールとを主成分とする一液性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、接着剤等の用途に有用な新規な硬化剤組成物、及びウレタン系熱硬化性一液塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタン樹脂塗料は非常に優れた耐磨耗性、耐薬品性、耐汚染性を有し、その需要は増加する傾向にある。しかしながら、一般にポリウレタン樹脂塗料は二液性であるため、その使用は極めて不便であった。即ち、通常のポリウレタン塗料は、ポリオールとポリイソシアネートの二成分からなり、別々に貯蔵し、塗装時に混合する必要がある。また、いったん混合すると短時間でゲル化し使用できなくなる。従って、自動車あるいは弱電気塗装のようなライン塗装を行う分野においては、自動塗装を行うことが極めて困難である。更に塗装後の洗浄等のメンテナンスに手間がかかり作業効率が著しく低下する。

【0003】従来、前記の欠点を克服するために、活性なイソシアネート基をすべてブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートを用いることが提案されている。このブロックイソシアネートは、常温ではポリオールと反応しないが、高温ではブロック剤を解離し、活性なイソシアネート基が再生されてポリオールと架橋反応を起こすため、前記の欠点を改善することができる。

【0004】しかしながら、このブロックポリイソシアネートは、一般に140℃以上の焼き付け温度が必要であり、形成された塗膜が焼き付け温度以上に加熱されることにより黄変を起こすという問題がある。更に、この

ブロックポリイソシアネートを用いた塗料を、たとえば、導線等の銅または銅合金を含む基材に塗装したり、塗装前に銅または銅合金を含む容器または配管等に貯蔵すると、塗料への銅の溶出が起こる。この溶出した微量な銅のために加熱による黄変は大きくなる。このため外観を重視する塗料においては、ブロックポリイソシアネートを用いる塗料用途が限定されてしまう。

【0005】加熱による黄変改良目的の提案は多数なされており、たとえば特開平6-93077号公報、特開平5-17719号公報等がある。しかし、何れも加熱による黄変を押さえるために硬化性が低下しており、更に基材、容器または配管等から溶出する銅による黄変の改良については例示されていない。従って、ポリウレタン樹脂塗料分野、たとえば導線被覆塗料、自動車の上中塗り塗料、耐チッピング塗料、電着塗料、自動車部品、家電・事務機器等の金属製品等のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック塗料、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤等において、基材、容器または配管等に使用される銅または銅合金と接触した時の銅の溶出を押さえ、かつ加熱による塗膜の黄変を起こさない一液性ポリウレタン樹脂塗料が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ブロックポリイソシアネートを使用した一液性ポリウレタン樹脂塗料において、基材、容器または配管等に用いられる銅または銅合金からの銅の溶出を押さえ、焼き付け時の加熱により黄変しない塗料組成物、及びそれに用いる硬化剤組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)、(B)、(C)、(D)4成分を主成分とすることを特徴とする硬化剤組成物、及び、該硬化剤組成物と、樹脂

分水酸基価10～300mg KOH/gのポリオールとを主成分とする一液性塗料組成物に関する。

(A) 脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート。

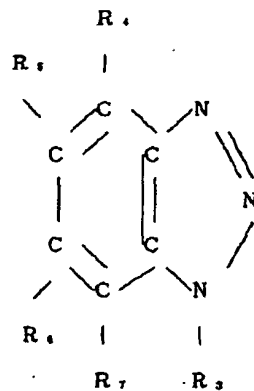
【0008】(B) 一般式(1)で表されるジアシルヒドラジン系化合物。

(C) 一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物群、一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系



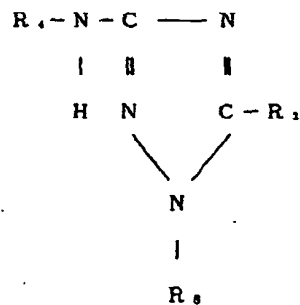
(式中は $R_1$ 、 $R_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

【0010】



(式中の $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属を表す。)

【0011】



(式中の $R_3$ 、 $R_4$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属を表し、 $R_2$ は水素またはアシル基を表す。)

【0012】

化合物群、ポリカルボン酸系化合物群から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物。

(D) 一般式(4)で表されるヒドラジド基または一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物。

【0009】

【化6】

.....一般式(1)

【化7】

.....一般式(2)

【化8】

.....一般式(3)

【化9】



(式中の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ がともに同一の環を形成しても良い。)

【0013】

【化10】



(式中の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は同一もしくは異なった水素、アルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ がともに同一の環を形成しても良い。)

【0014】以下、本発明を更に詳しく述べる。本発明における脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネートは、脂肪族または脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートと活性水素を有する化合物(ブロック剤)との公知の反応によって得られる。ジイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略す)、2, 2, 4 (または2, 4, 4) -トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略す)、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらは単独で使用しても併用しても良い。これらジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、例えば、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート等がある。

【0015】ブロック剤としては、例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピリジン系、ピラゾール系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して用いても良い。より具体的なブロック剤の例を以下に示す。

【0016】アルコール系としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2エチルヘキサノール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒド

ロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカプタン系として、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等が挙げられる。

【0017】また、酸アミド系として、アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等、イミダゾール系として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレニミン、ポリエチレンイミン等、ピリジン系として、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0018】ポリイソシアネートとブロック剤との反応は、溶剤の有無に関わらず行うことができる。ブロック化反応に際しては、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン等を触媒として用いても良い。反応は、一般に-20~150℃で行うことができ、好ましくは0~100℃である。150℃を越えると副反応を起こす可能性があり、-20℃未満では反応速度が小さくなり不利である。

【0019】本発明におけるジアシルヒドラジン系化合物は前記一般式(1)で表され、例えば、N, N'-ジホルミルヒドラジン、N, N'-ジアセチルヒドラジン、N, N'-ジプロピオニルヒドラジン、N, N'-ブチリルヒドラジン、N-ホルミル-N'-アセチルヒドラジン、N, N'-ジベンゾイルヒドラジン、N, N'-ジトルオイルヒドラジン、N, N'-ジサリチロ

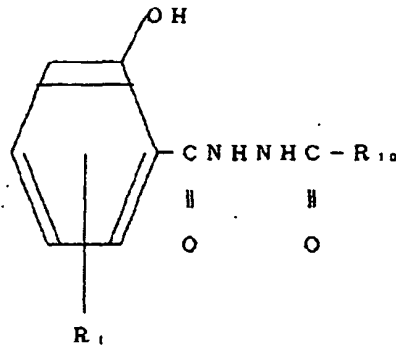
イルヒドラジン、N-ホルミル-N'-サリチロイルヒドラジン、N-ホルミル-N'-ブチル置換サリチロイルヒドラジン、N-アセチル-N'-サリチロイルヒドラジン、N, N'-ビス(3-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、シュウ酸-ジ-(N'-サリチロイル)ヒドラジン、アジピン酸-ジ-(N'-サリチロイル)ヒドラジン、ドデカンジオイル-ジ-(N'-サリチロイル)ヒ

ドラジン等が挙げられる。

【0020】中でも、アシル基の少なくとも1つがアルキル置換または非置換のサリチロイル基である下記一般式(6)で表されるN-サリチロイル-N'-アシルヒドラジン系化合物が好ましい。

【0021】

【化11】



.....一般式(6)

( R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、もしくは置換アルキル基を、R<sub>10</sub>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、または置換アリール基を表す。 )

【0022】ジアシルヒドラジン系化合物は、ブロックポリイソシアネート樹脂分に対して0.01~20重量%添加される。好ましくは0.05~10重量%である。また塗料に対しては0.005~5重量%添加される。好ましくは0.02~2重量%である。これより少ないと効果が不十分であり、多いと良好な塗膜物性が得られない場合がある。

【0023】本発明においては、前記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物、前記一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系化合物、ポリカルボン酸系化合物から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物が用いられる。ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば、1H-ベンゾトリアゾール及びその誘導体が挙げられる。1H-ベンゾトリアゾールの誘導体としては、例えば、トリルトリアゾール、キシリルトリアゾール、4-(または5-)エチルベンゾトリアゾール、4-(または5-)カルボキシルベンゾトリアゾール、4-(または5-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-(または5-)ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-(または5-)クロロベンゾトリアゾール等のベンゼン環の水素をアルキル基、置換アルキル基、カルボキシル基、アルキルエステル基、ハロゲン基で置換した誘導体、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-(N,N'-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)ベンゾトリアゾール、1-クロロベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールナトリウム塩、ベンゾ

トリアゾールカリウム塩等の1位の窒素に結合した水素をアルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、アルカリ金属で置換した誘導体、トリルトリアゾールカリウム塩等ベンゼン環の水素と1位の窒素に結合した水素をアルキル基、置換アルキル基、カルボキシル基、アルキルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属等で置換した誘導体を挙げることができる。

【0024】本発明におけるアミノトリアゾール系化合物としては、例えば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5カルボキシリクアシッド、3-アミノ-5メチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチル-5ヘプチル-1,2,4-トリアゾール等や、上記化合物のアミノ基の水素が、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基等のアシル基に置換した化合物、例えば、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-(N-サリチロイル)アミノ-5メチル-1,2,4-トリアゾール、3-(N-アセチル)アミノ-1,2,4-トリアゾール-5カルボキシリクアシッド等を挙げることができる。

【0025】本発明におけるポリカルボン酸系化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸セバシン酸、リンゴ酸、酒石酸、シクロアロパンジカルボン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタ

ル酸、カルボキシフェニル酢酸、カルボキシフェニルプロピオン酸、フェニレンジ酢酸等の芳香族ジカルボン酸トリカルバリル酸、トリメリット酸等の3価以上のポリカルボン酸等が挙げられる。

【0026】これらベンゾトリアゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物、ポリカルボン酸系化合物は単独で用いても良いし、同系の化合物を併用しても良いし、異なった系の化合物を併用しても良い。ベンゾトリアゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物、ポリカルボン酸系化合物は、合計でブロックイソシアネート樹脂分に対して0.005～20重量%添加される。好ましくは0.01～15重量%であり、さらに好ましくは0.05～10重量%である。これより少ないと効果が不十分であり、多いと硬化性を低下し、塗膜表面性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0027】本発明においては、前記一般式(4)で表されるヒドラジド基または前記一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物、亜リン酸エステル系化合物、2価の錫化合物から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物が用いられる。ヒドラジド基を含む化合物としては、例えば、カルボン酸クロライドとヒドラジンまたは置換ヒドラジンの反応によって、もしくは、カルボン酸エステルとヒドラジンまたは置換ヒドラジンとのエステル交換反応等によって得られたもので、例えば、アセチルヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、プロピオン酸-N, N-ジメチルヒドラジド、2エチルヘキサン酸-N-プロピルヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸-ビス(N, N-ジメチルヒドラジド)等を挙げることができる。

【0028】セミカルバジド基を含む化合物としては、例えば、イソシアネート化合物とN, N-ジ置換ヒドラジンとの反応等によって得られる。N, N-ジ置換ヒドラジンとしては、例えば、N, N-ジメチルヒドラジン、N, N-ジエチルヒドラジン、N, N-ジプロピルヒドラジン、N, N-ジイソプロピルヒドラジン、N, N-ジステアシルヒドラジン、N-メチル-N-エチルヒドラジン、N-メチル-N-イソプロピルヒドラジン、N-メチル-N-ベンジルヒドラジン、N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-ヒドラジン等が挙げられる。これらのN, N-ジ置換ヒドラジンは単独で使用するでも2種以上の併用で使用しても良い。

【0029】イソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、HDI、2, 2, 4 (または2, 4, 4)-トリメチル-1, 6-ジイソシアネートヘキサン、リジンイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネー

ト、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、及び、これらのジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、n-オクチルイソシアネート、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネートを挙げることができる。ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートは、イソシアヌレート変性ポリイソシアネート、ビュレット変性ポリイソシアネート、ウレタン変性ポリイソシアネート等がある。

【0030】本発明に用いられる亜リン酸エステル系化合物としては、例えば、ジラウリルヒドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル類、ジフェニルヒドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアリルエステル類、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2エチルヘキシル)ホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリステアシルホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ドデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエステル類、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のトリアリルエステル類、ジフェニルモノ(2エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ(トリデシル)4, 4-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)ホスファイト等の亜リン酸トリアルキルアリルエステル類等が挙げられる。これらは単独で使用することもでき、または2種以上併用して使用することもできる。

【0031】本発明に用いられる2価の錫化合物は、有機化合物でも無機化合物でもよい。2価の有機錫化合物としては、例えば、カルボン酸第一錫、スルホン酸第一錫、アルキル第一錫化合物、アルキルエーテル第一錫化合物等がある。カルボン酸第一錫化合物としては例えば、蟻酸第一錫、酢酸第一錫、プロピオン酸第一錫、酪酸第一錫、ヘキサン酸第一錫、2, 2-メチルブタン第一錫、ヘプタン酸第一錫、2エチルヘキサン酸第一錫、オクタン酸第一錫、ノナン酸第一錫、デカン酸第一錫、ウンデカン酸第一錫、ドデカン酸第一錫、テトラデカン酸第一錫、ヘキサデカン酸第一錫、ヘプタデカン酸第一錫、オクタデカン酸第一錫、エイコサン酸第一錫、ドコサン酸第一錫、ヘキサコサン酸第一錫、トリアコンタン



酸第一錫、アクリル酸第一錫、メタクリル酸第一錫、シュウ酸第一錫、マロン酸第一錫、コハク酸第一錫、グルタル酸第一錫、アジピン酸第一錫、マレイン酸第一錫などがある。

【0032】スルホン酸第一錫化合物としては、例えば、スルファミン酸第一錫等がある。アルキル第一錫化合物としては、例えば、ジエチル錫、ジ-*n*-プロピル錫、ジイソプロピル錫、ジ-*n*-ブチル錫、ジイソブチル錫等がある。アルキルエーテル第一錫化合物としては、例えば、ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジ-*n*-プロポキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジ-*n*-ブトキシ錫、ジイソブトキシ錫等がある。2価の無機錫化合物としては、例えば、塩化第一錫、臭化第一錫、ヨウ化第一錫、水酸化第一錫、硫化第一錫、リン酸第一錫、リン酸二水素錫、硫酸第一錫、酸化第一錫等がある。これらの2価の錫化合物は単独で使用することもでき、また、2種以上併用しても使用することができる。

【0033】本発明ではヒドラジド基またはセミカルバジド基を含む化合物、亜リン酸エステル系化合物、2価の錫化合物は単独で用いても良いし、異なった系の化合物を併用しても良い。ヒドラジド基またはセミカルバジド基を含む化合物、亜リン酸エステル系化合物、2価の錫化合物は、合計でブロックイソシアネート樹脂分に対して0.05～20重量%添加される。好ましくは0.1～10重量%であり、更に好ましくは0.5～5重量%である。これより少ないと効果が不十分であり、多いと良好な塗膜物性が得られない場合がある。

【0034】本発明の硬化剤組成物は、必要に応じて適当な溶剤を含有することができる。溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸セルソルブ等のエステル類がある。

【0035】本発明の一液性塗料組成物は、前記硬化剤組成物とポリオールを主成分とするものである。ポリオールとしては、例えば、脂肪炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、含フッ素ポリオール類、及びアクリルポリオール類等が挙げられる。

【0036】炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。また、ポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、更に、アルキレンオキシドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られる

ポリエーテルポリオール類及びこれらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類が含まれる。

【0037】ポリエステルポリオール類としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及び、例えば、 $\epsilon$ -カプロラク톤を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。

【0038】エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、 $\beta$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類及びこれらエポキシ樹脂をアミノ化合物、ポリアミド化合物等で変性した樹脂類等が挙げられる。

【0039】含フッ素ポリオール類としては、例えば、特開昭57-34107号公報、特開昭61-275311号公報等で開示されているフルオロオレフィン、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体等が挙げられる。アクリルポリオール類は、一分子中に1個以上の活性水素を持つ重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって得られる。例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル類、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル類、または、グリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類の群から選ばれた単独または混合物と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸

グリシジル等のメタクリル酸エステル類、更に必要に応じてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトアクリルアミド等の不飽和アミド、及びスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物とを共重合することにより得られる。

【0040】また、特開平1-261409号公報、特開平3-6273号公報等で例示されている重合性紫外線安定性単量体、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシアプロポキシ)ベンゾフェノン等を共重合して得られるアクリルポリオール樹脂等も用いることができる。

【0041】本発明の一液性塗料組成物におけるポリオールは、樹脂分水酸基価が10~300mg KOH/gである。樹脂分水酸基価が10mg KOH/g未満の場合には、イソシアネート成分との反応によるウレタンの架橋密度が減少して、ウレタン結合の機能が発揮できず、樹脂分水酸基価が300mg KOH/gを越えると、逆に架橋密度が増大し、塗膜の機械的特性が低下し、場合によっては水酸基とイソシアネート基が完全に反応せず好ましくない。

【0042】本発明におけるブロックポリイソシアネート中のブロックされたイソシアネート基とポリオール中の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定されるが、0.1~2の範囲から選ばれるのが通常である。また、本発明の一液性塗料組成物は、メラミン樹脂と併用することもできる。メラミン樹脂としては、例えば、ヘキサメトキシメチロールメラミン、メチル・ブチル化メラミン、ブチル化メラミンなどが挙げられる。

【0043】本発明の一液性塗料組成物には、上記に示した成分以外に、目的に応じて当該技術分野で使用されている他の成分を配合して使用することもできる。これらの他の成分としては、例えば、有機顔料類、無機顔料類、金属粉、顔料分散剤、発泡防止剤、沈降防止剤、レ

ベリング剤、チクソトロピー剤、酸化防止剤、光安定剤、ウレタン化触媒、その他の添加剤等が挙げられる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下に本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。実施例及び比較例中の「部」は重量基準によるものである。また、評価は下記に従い行った。塗膜黄変度は、ポリウレタン樹脂塗料(白)を塗布した軟鋼板(JIS G3141)上に、焼き付けた膜厚50 $\mu$ mの塗膜b値と、焼き付け前の塗板のb値との差( $\Delta b$ )である。測定は、スガ試験機(株)製のデジタル自動測色色差計を用いた。

【0045】

【実施例1】アクリルポリオール「アクリディックA-801」(大日本インキ化学株式会社製、樹脂分水酸基価100mg KOH/g、樹脂分50%)100部とデュラネート MF-B60X(旭化成工業株式会社製、HDI系ブロックポリイソシアネート)46.8部、ジブチル錫ジラウレート0.78部、ドデカンジオイルジー(N'-サリチロイル)ヒドラジン0.04部、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール0.04部、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)0.39部を配合した。これに銅線(0.9mm $\phi$ )148部を入れ、40℃で12時間静置した。

【0046】銅線を取り出した後、シンナーとして、酢酸エチル/トルエン/酢酸ブチル/キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(重量比30/30/20/15/5)の混合液を加え、フォードカップ#4で20秒/20℃に調整しエアースプレーガンで乾燥膜厚50 $\mu$ mになるように塗布し、180℃で30分焼き付けた塗膜で黄変度の試験を行った。結果を表1に示す。

【0047】

【実施例2~6】表1に示す化合物及び量を用いた以外は実施例1と同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0048】

【比較例1~5】表1に示す化合物及び量を用いた以外は実施例1と同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

	(B)	(C)	(D)	$\Delta b$
実施例 1	DH 0.04部	ST 0.04部	HN 0.39部	1.0
実施例 2	DH 0.04部	MA 0.39部	JP 0.78部	0.7
実施例 3	HH 0.1部	JE 0.5部	HN 0.5部	1.1
実施例 4	HH 0.1部	MA 0.78部	EH 0.39部	0.9
実施例 5	DH 0.04部		HN 0.5部	1.2
実施例 6	DH 0.04部		JP 0.78部	1.4
比較例 1				1.2
比較例 2	DH 0.04部			6.0
比較例 3		MA 0.78部		4.0
比較例 4		MA 0.39部	JP 0.78部	4.5
比較例 5	DH 0.04部	MA 0.39部		2.5

【0050】なお、表中の略号は次のとおりである。

DH：ドデカンジオイルジー（N'－サリチロイル）ヒドラジン、BT：1H－ベンゾトリアゾール、ST：3－（N－サリチロイル）アミノトリアゾール、MA：マロン酸、HH：N－ホルミルN'－サリチロイルヒドラジン、HN：1，6－ヘキサメチレンビス（N，N－ジメチルセミカルバジド）、JP：トリストリデシルホスファイト、EH：2エチルヘキサン酸錫。

【0051】また、表中の（B）はジアシルヒドラジン系化合物、（C）はベンゾトリアゾール系化合物群及びアミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群から選ばれた化合物、（D）はヒドラジド基またはセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化

化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた化合物である。

【0052】

【発明の効果】本発明の硬化剤組成物を用いたポリウレタン系一液塗料組成物は、ポリウレタンの耐薬品性、耐汚染性等の優れた性能に加え、基材、容器または配管等に使用される銅または銅合金と接触した時の銅の溶出を押さえ、かつ、加熱による塗膜の黄変を起こさず、自動車の上中塗り塗料、耐チップング塗料、電着塗料、自動車部品、家電・事務機器等の金属製品等のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック塗料、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤等において優れた性能を発揮する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08K 5/29

C08L 75/04

識別記号

FI

C08K 5/29

C08L 75/04